Zur

Kenntniss des o-Naphtylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Charles E. Harris

aus Liverpool (England).

München 1892.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Zur

Kenntniss des o-Naphtylendiamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Charles E. Harris

aus Liverpool (England).

München 1892.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Seinen

theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Da vorliegende Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fischer übernommen habe, sich mit o-Naphtylendiamin und einigen Derivaten desselben beschäftigt, so dürfte es wohl am Platze sein, eine kurze Uebersicht über o-Diamine der aromatischen Reihe und die wichtigsten Abkömmmlinge derselben vorauszuschicken.

Die Orthodiamine sind, gleich den beiden Isomeren, ausserordentlich reactionsfähige Körper. Sie geben wie diese mit Säuren, Aldehyden u. s. w. die mannigfaltigsten Condensationsproducte.

Gegenüber den beiden Isomeren zeigen aber die Orthodiamine wegen der benachbarten Stellung der Amidogruppen eine entschiedene Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit ringförmiger Atomverkettung, sei es nun, dass diese Ringschliessung durch secundäre Wasserabspaltung bei den sogenannten Anhydrobasen, sei es, dass sie direct eintritt.

Das einfachste aromatische Diamin, das Orthophenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ leitet sich vom Benzol ab, indem zwei benachbarte Wasserstoffatome durch Amidogruppen vertreten sind.

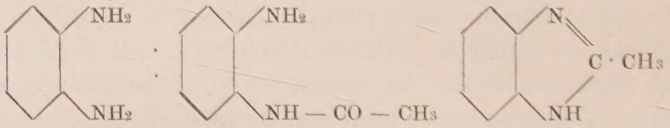
Es wurde zum ersten Male von Gries (J.-Pr. [2] 3, 143) durch Destillation der Orthodiamidobenzoesäure mit Baryt erhalten. Die Diamidobenzoesäure spaltet Kohlensäure ab und geht in Orthophenylendiamin über.

Am bequemsten erhält man Orthophenylendiamin durch Reduction von Orthonitranilin mit Zinn und Salzsäure. Zincke, Sintenis (Ber. 6, 123).

Die wichtigsten von den Condensationsprodukten des Orthophenylendiamins sind die folgenden:

Durch Erhitzen mit Eisessig geht das Orthophenylendiamin in eine Anhydrobase über. Ladenburg (Ber. 8, 677).

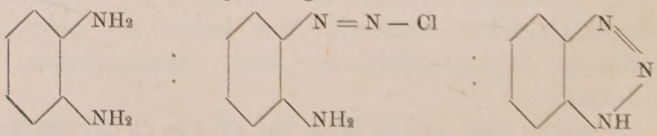
Hier muss man annehmen, dass die anfangs entstandene Acetylverbindung Wasser abspaltet. Es bildet sich dabei die Anhydrobase.



Vollständig analoge Verbindungen sind bei der Einwirkung von Ameisensäure und Propionsäure auf Orthophenylendiamin erhalten worden. Wundt (Ber. 11, 826).

Salzsaures Orthophenylendiamin mit Kaliumnitrit behandelt liefert das Amidoazophenylen, eine von den sogenannten Azimidoverbindungen. Ladenburg (Ber. 9, 221).

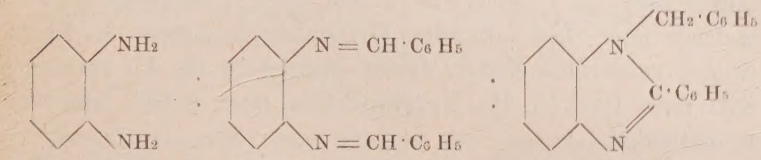
Am besten erklärt man sich diese Reaction, wenn man annimmt, dass durch die Einwirkung von salpetriger Säure (ein Molekül) auf Orthophenylendiamin (ein Molekül) eine Diazoverbindung entsteht, die unter Salzsäureabspaltung in die Azimidoverbindung übergeht.



Orthophenylendiamin. Diazoverbindung. Amidoazophenylen.

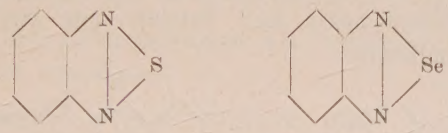
Mit Benzaldehyd liefert Orthophenylendiamin merkwürdige Verbindungen, die den Namen „Aldehydinbasen“

erhalten haben. Zwei Moleküle des Benzaldehyds verbinden sich mit einem Molekül Diamin unter Bildung einer Benzylidenverbindung. Dieser Körper geht durch Wanderung eines Wasserstoffatoms und Ringschliessung in Aldehydin über.



o-Phenylendiamin. Benzylidenverbindung. Aldehydinbase.

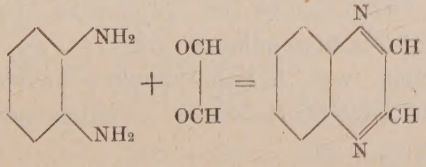
Schwefelige und Selenigesäure wirken auf Orthophenylendiamin ein, unter Bildung von Piazthiol und Piaselenol.



Piazthiol Piaselenol

Bei den bis jetzt erwähnten Condensationsprodukten sind immer fünfgliedrige Ringe entstanden. Wenn man aber andere Substanzen, so z. B. Benzil, Glyoxal, Phenanthrenchinon etc. auf Orthophenylendiamin einwirken lässt, so erhält man Körper, die eine sechsgliedrige Atomverkettung besitzen.

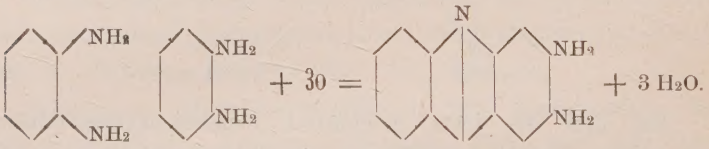
Hinsberg (Ber. 17, 320 und 18, 1228) erhielt Chinoxalin und Derivate desselben, indem er Glyoxal, Benzil und Phenanthrenchinon auf Orthophenylendiamin einwirken liess. Mit Glyoxal ist die Reaction folgende:



Mit Benzil und Phenanthrenchinon reagirt Orthophenylendiamin ganz analog. Dabei entsteht Diphenylchinoxalin resp. Phenanthrenchinyxalin.

Eine weitere sehr interessante Reaction ist schon vor langer Zeit von Peter Griess (Ber. 5, 202) entdeckt worden, welcher fand, dass salzsaures Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid rubinrothe Nadeln bildet, welche er als das salzsaure Salz einer Base $C_{12}H_{10}N_4$ betrachtete, ohne jedoch Analysen mitzutheilen.

Die Versuche von O. Fischer und E. Hepp (Ber. 22, 356) zeigten, dass Griess mit seiner Formel $C_{12}H_{10}N_4$ unzweifelhaft Recht hat; denn der Körper, der sich bei der Oxydation von Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid bildet, ist ein Diamidophenazin und entsteht aus zwei Molekülen Orthophenylendiamin.



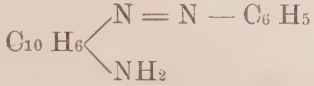
Die Stammsubstanz dieses Körpers, das Phenazin, ist von C. Ris (Ber. 19, 2206) durch Erhitzen von Orthophenylendiamin mit Brenzcatechin erhalten worden. Dabei entsteht jedenfalls zunächst das Hydrophenazin, welches aber unter Verlust von Wasserstoff leicht, so schon beim mässigen Erhitzen in das Phenazin übergeht.

Analog dem Orthophenylendiamin verhalten sich die Orthodiamine der Homologen des Benzols.

Was die Orthodiamine des Naphtalins anbetrifft, so ist zunächst das αβ-Naphtylendiamin von Griess (Ber. 15, 2193) durch Reduction von β-Naphtylamin-p-Azobenzolsulfosäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erhalten und beschrieben worden.

Am besten wird das αβ-Orthonaphtylendiamin dargestellt durch Reduction von Benzolazo-β-Naphtylamin in essigsaurer Lösung.

Das in bekannter Weise aus β-Naphtylamin und Diazobenzolchlorid gewonnene Benzolazo-β-Naphtylamin



spaltet sich unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs in Anilin und αβ-Naphtylendiamin.

Auf dieselbe Weise gewinnt man auch die einfach substituirten o-Diamine, so z. B. das Phenyl-o-Naphtylendiamin durch Reduction von Benzolazophenyl-β-Naphtylamin.

Von den Condensationen mit Orthonaphtylendiamin sind folgende zu erwähnen:

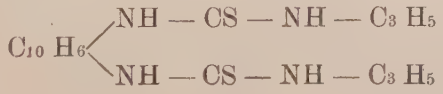
Salzsaures o-Naphtylendiamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zusammengekocht liefert eine Diacetylverbindung. Lawson (Ber. 18, 800).

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Naphtylendiamin entsteht eine Dibenzoylverbindung des o-Naphtylendiamins. Hinsberg und Udransky (Ann. 254, 256).

Wenn man aber statt Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid anwendet, so erhält man eine Monobenzoylverbindung. Lawson (Ber. 18, 801).

Diallyllnaphtylendithioharnstoff entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des o-Naphtylendiamin mit etwas überschüssigem Allylsenföl eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Lellman (Ber. 19, 808).

Dieser Körper, der die Formel



zukommt, spaltet beim langeren Erhitzen auf 200° Diallylthioharnstoff ab, und bildet Naphtylenthioharnstoff $C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CS$.

Mit Phenylsenföl erhält man ganz analoge Verbindungen.

Schwefelige- und Selenigesäure wirken auf Orthonaphtylendiamin ganz analog wie auf Orthophenylendiamin unter Bildung von Naphthopiazthiol, resp. Naphtopiaselenol.

Mit Benzaldehyd liefert Orthonaphthylendiamin eine Aldehydinbase. Lawson (Ber. 11, 1651).

Die bis jetzt erwähnten Condensationsprodukte des o-Naphtylendiamins besitzen alle fünfgliedrige Ringe, es ist aber auch möglich sechsgliedrige Produkte zu erhalten.

Wenn man z. B. Glyoxal, Benzil, und Phenanthrenchinon auf Orthonaphtylendiamin einwirken lässt, so erhält man ganz analog wie bei der Einwirkung dieser Körper auf o-Phenylendiamin, Chinoxalin, und Derivate desselben. Lawson (Ber. 18, 2426).

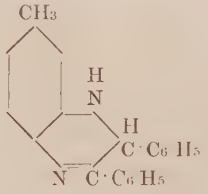
Ferner stellte O. Witt (Ber 19 2793), Naphtazin dar durch Erhitzen von Orthonaphtylendiamin mit β-Naphtochinon.

Wie dieser kurze Ueberblick zeigt ist das Orthonaphtylendiamin ganz analog dem Orthophenylendiamin, so z. B. bildet es Chinoxaline, Aldehydine, Anhydrobasen etc. unter denselben Bedingungen wie das Orthophenylendiamin diese Körper liefert.

In einer Abhandlung über „Eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxolinreihe“ (O. Fischer: Ber. 24, 719) beschrieb Prof. Fischer eine Reihe von Körpern die aus Orthodiaminen und α-Ketonalkoholen mit Leichtigkeit unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstehen.

Diese Körper leiten sich von Chinoxolinen ab, und unterscheiden sich von denselben durch ihren Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen.

Diphenyldihydrotoluchinoxalin



Dieser Körper entsteht aus 1,3,4 Toluylendiamin und Benzoin.

Ein Molekül Toluylendiamin und ein Molekül Benzoin wurden im Einschlussrohr 2½ Stunden auf 180° erhitzt.

Es entstand eine dunkelbraune Schmelze, die in Alkohol gelöst und stehen gelassen wurde.

Nach kurzer Zeit hatten sich fast farblose Krystalle ausgeschieden, die den Schmelzpunkt 111° zeigten.

Sie zeigten keine Fluorescenz, und lösten sich in Mineral-

säuren mit rothgelber Farbe. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser fiel der Körper wieder aus.

Es war daher zweifellos als das von Hinsberg (Ber. 17, 322) beschriebene Diphenyltoluchinoxalin anzusehen.

Die Mutterlauge von dem Diphenyltoluchinoxalin fluorescirte stark gelb-grün, was jedenfalls von der Gegenwart des gewünschten Diphenyldihydrotoluchinoxalins herrührte. Um diese Substanz zu isoliren wurde die Mutterlauge beinahe bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Aether gelöst, und die Aetherlösung mit Aetzkali getrocknet.

Nach dem Trocknen wurde der Aether abdestillirt, und der zurückgebliebene Körper in Benzol gelöst.

Die heisse Benzollösung wurde dann mit heissem Ligroin versetzt bis eine kleine Trübung hervortrat.

Aus dieser Flüssigkeit schieden sich prachtvolle gelbe Nadeln aus.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin ist der Körper analysenrein erhalten worden.

Er bildet sehr schöne, gelbe Prismen, die in aetherischer und Benzollösung eine schöne gelbgrüne Fluorescenz zeigen.

In Mineralsäuren löst sich der Körper mit blutrother Farbe, aber wegen der schwachen Basisität sind diese Salze nur in stark saurer Lösung beständig.

Das Diphenyldihydrotoluchinoxalin ist in Aether, Benzol, und heissem Alkohol sehr leicht löslich, während in Ligroin es sich sehr schwer löst.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 143°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2897. g Substanz lieferten 0,8958 g Kohlensäure und 0,1563 g Wasser.

Berechnet für: $C_{21}H_{18}N_2$	Gefunden:
C 84.56	84.33
H 6.04	6.00

Reduction von Diphenyltoluchinoxalin.

Der Körper, den man bei der Einwirkung von Benzoïn auf Orthotoluylendiamin bekommt, leitet sich, wie schon erwähnt, von Diphenyltoluchinoxalin.

Nun war es sehr interessant zu sehen, ob derselbe sich nicht gewinnen lässt, durch die Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Diphenyltoluchinoxalin.

Zu diesem Zwecke wurde Diphenyltoluchinoxalin, dargestellt durch Einwirkung von Benzil auf Orthotoluylendiamin, in alkoholischer Lösung mit der zweifach berechneten Menge Natriumamalgam behandelt.

Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich sehr schön gelb, und zeigt dieselbe Fluorescenz wie eine alkoholische Lösung des Dihydroprodukts. Durch Mineralsäuren färbt sie sich auch blutroth. Man kann daher ziemlich stark vermuthen dass das Dihydroprodukt entstanden ist, aber leider sind alle Versuche, es rein zu erhalten, misslungen, da es mit einem Oel beigemengt war, wovon es sich nicht trennen liess.

Oxydation von Diphenyldihydrotoluchinoxalin.

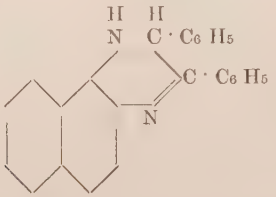
Zu diesem Zwecke löst man das Diphenyldihydrotoluchinoxalin in Alkohol und fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Nach dem Erwärmen wird die gelbe Lösung farblos.

Die Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine feste Substanz zurück, die aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Oxydationsprodukt bildet fast farblose Prismen, die in Schmelzpunkt, physikalischen Eigenschaften u. s. w. vollständig mit den von Hinsberg (Ber. 17, 322) beschriebenen Diphenyltoluchinoxalin übereinstimmen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Diphenyldihydronaphtochinoxalin.



Moleculare Mengen αβ-Naphtylendiamin und Benzoïn wurden drei Stunden im Einschlussrohr auf 180° erhitzt.

Nach dem Erhitzen hat sich das Gemisch in eine dunkelbraune Schmelze verwandelt während Wassertropfen auf den Wänden der Röhre sichtbar waren.

Die Schmelze wurde in Alkohol gelöst und die Lösung stehen gelassen.

Nach kurzer Zeit schieden sich auf dem Boden des Gefässes zweierlei Krystalle, die sich durch Farbe und Krystallform unterschieden.

Einige waren gelb und krystallisirten in Nadeln, während die anderen farblos waren und mehr Blättchenform zeigten.

Die Trennung dieser Körper ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden, da sie beinahe dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. In Alkokol ist das farblose Produkt etwas schwerer löslich als das gelbe. Auf dieser Eigenschaft beruht die Trennung dieser Substanzen.

Das Gemisch von den zwei Condensationsprodukten wurde in heissem Alkohol gelöst, und die Lösung während des Auskrystallisirens scharf beobachtet.

Zuerst scheiden sich farblose Prismen und nachher beginnt das gelbe Produkt sich auszuscheiden.

Sobald das Auskrystallisiren des gelben Körpers bemerkt war, wurde die Mutterlauge abgegossen und etwas eingedampft.

Aus dieser Lösung schieden sich prachtvolle gelbe Blättchen, die noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Krystalle, die zuerst aus dem Alkohol auskrystallisirten, wurden noch einige Male aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt und bildeten fast farblose Prismen, die im Schmelzpunkt und allen Eigenschaften, dem von Lawson (Ber. 18, 2426) beschriebenen Diphenylnaphtochinoxalin vollständig gleich waren.

Der gelbe Körper schmilzt bei 172°, löst sich in Aether, Benzol und heissem Alkokol leicht, in Ligroîn ziemlich schwer.

Aus Ligroîn krystallisirt er in langen, dünnen Nädelchen während er aus Alkohol in Blättchen krystallisirt.

Mit Mineralsäuren bildet er blutrothe Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Alle Lösungen dieses Körpers zeigen eine schön gelbgrüne Fluorescenz. Die ätherische und Benzollösung zeigen diese Fluorescenz am stärksten.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1651 g Substanz lieferten 0,5225 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

Berechnet für: $C_{24}H_{18}N_2$		Gefunden:	
C	86,23.	C	86,31.
H	5,39.	H	5,53,

Oxydation von Diphenyldihydronaphtochinoxalin.

Die Oxydation dieses Körpers wurde ebenso ausgeführt wie bei Diphenyldihydrotoluchinoxalin.

Auf solche Weise erhält man einen Körper, der den Schmelzpunkt 147° zeigt und in allen Eigenschaften den Diphenylnaphtochinoxalin gleicht.

Monoaethyl-β-Naphtylamin.

Diesen Körper hat Henrigues (Ber. 17, 2368) zum ersten Male dargestellt, ohne jeboch eine genaue Darstellungsmethode anzugeben.

Am besten erhält man ihn, wenn man je 100 g β-Naphtylamin in 300 g Alkohol gelöst mit 85 g Bromaethyl 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht.

Nach dem Erkalten scheiden sich farblose Krystalle von dem bromwasserstoffsauren Salz des Monaethyl-β-Naphtylamins. Die Ausbeute beträgt etwa 60% des angewandten β-Naphtylamins.

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man zwar noch Krystalle, die aber so mit dem tertiaren Produkte, sowie unangegriffenem β-Naphtylamin beigemengt sind, dass ihre weitere Verarbeitung kaum der Mühe werth ist.

Das Bromwasserstoffsauresalz löst man in Wasser, versetzt mit Natronlauge, und extrahirt mit Aether.

Die Aetherlösung wird mit Aetzkali getrocknet und der Aether abdestillirt.

Es bleibt ein dunkles Oel zurück, das sich sehr gut fractioniren lässt. Es siedet etwas über 360° und man erhält ein helles Oel, das sich an der Luft sehr bald dunkel färbt.

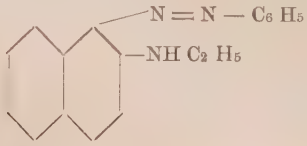
Zur Controlle wurde das salzsaure Salz dargestellt und eine Stickstoffbestimmung davon gemacht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2630 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 21° und 744 mm D.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}N \cdot HCl$	
N. 6,74	N. 7.12

Benzolazomonoaethyl-β-Naphtylamin.



Zur Darstellung dieses Farbstoffes werden je 10 g Monoaethyl-β-Naphtylamin mit Alkohol gemischt, und eine Diazobenzolchloridlösung, vorbereitet aus 5,4 g Anilin, 29,00 g zwanzigprocentiger Salzsäure und 4,2 g Natrium-Nitrit in der Lauwärme allmählig eingetragen. Die Aminlösung wird dunkelroth und erstarrt nach sehr kurzer Zeit zu einem rothen Krystallbrei.

Die Krystalle werden abfiltrirt und möglichst gut von der Mutterlauge durch Saugen getrennt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper chemisch rein und bildet sehr schöne rothe Nädelchen mit gelbgrünem Schimmer, die bei 105° scharf schmelzen.

In Alkohol, Benzol und Chloroform löst sich dieser Farbstoff leicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3136 g Substanz gaben 44,00 ccm N bei 19° und 729 mm.

0,1789 g Substanz gaben 0,5142 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

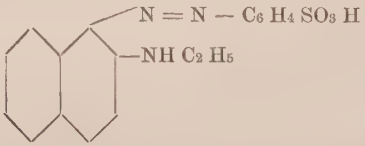
Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3$		Gefunden:	
C	78,54	C	78,37
H	6,18	H	6,43
N	15,27	N	15,45.

Reduction von Benzolazomonoaethyl-β-Naphtylamin.

Dieser Körper spaltet sich unter dem Einfluss von Reductionsmitteln analog dem Benzolazo-β-Naphtylamin in Anilin und Monoaethylnaphtylendiamin, aber zur Darstellung des Letzten ist diese Methode nicht vortheilhaft, da es sich von dem zu gleicher Zeit gebildeten Anilin sehr schwer trennen lässt.

Es wurde daher die Monoaethyl-β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure dargestellt.

Monoaethyl-β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure.



Diese Substanz lässt sich sehr leicht gewinnen, wenn man Diazobenzolsulfosäure mit Alkohol in einem Mörser sehr fein zerreibt, und eine berechnete Menge Monoaethyl-β-Naphtylamin in etwas Alkohol gelöst, unter gutem Umrühren allmählig einträgt.

Nachdem alles Monoaethyl β-Naphtylamin eingetragen ist, lässt man eine Stunde stehen, und dann, um die Reaction zu beendigen, das Gemisch auf dem Wasserbade zum Kochen bringt.

Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle rubinrothe Nadeln aus.

Dieser Farbstoff ist in Eisessig und Benzol sehr leicht löslich; in Alkohol schwer und in Aether und Ligroïn so gut wie unlöslich.

Da er sich sehr schwer umkrystallisiren lässt, wurde zur Analyse das Kaliumsalz dargestellt.

Am besten erhält man dies, wenn man die alkoholische Lösung des Farbstoffs in der Wärme mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Beim Erkalten scheiden sich sehr schöne rothe Nadeln aus, die eine etwas hellere Farbe besitzen als der Farbstoff selbst. Diese Nadeln sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Substanz wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

I 0,2179 g lieferten 0,0472 g K_2SO_4

II 0,2655 g lieferten 0,0582 g K_2SO_4

III 0,2173 g lieferten 0,1316 g $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{18}H_{16}N_3SO_3K$		I	II	III
K	9,92	9,73	9,79	
S	8,14			8,31.

Verhalten der Monoaethyl-β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure gegen Reductionsmittel.

Man kann diesen Körper entweder in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Zinnchlorür, oder in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reduciren.

Im ersten Falle löst man den Farbstoff in Alkohol, und fügt allmählig essigsaures Zinnchlorür zur lauwarmen Lösung hinzu, bis die rothe Farbe verschwindet und die Flüssigkeit hellgelb wird.

Im zweiten Falle werden je 10 g des Farbstoffes in 300 g kochender Essigsäure (1 : 5) gelöst und durch allmähliges Eintragen von Zinkstaub, bis die Farbe hellgelb geworden ist, reducirt.

Dabei spaltet sich der Farbstoff in Monoaethyl-o-Naphtylendiamin und Sulfanilsäure.

Um letztere zu entfernen behandelt man die reducirte Flüssigkeit mit Natronlauge, bis sie alkalisch reagirt und schüttelt mit Aether aus.

Die ätherische Lösung ist anfangs ganz hell, aber wegen der leichten Oxydirbarkeit des Diamins färbt sie sich sehr schnell und wird schliesslich beinahe schwarz.

Nach Abdestilliren des Aethers bleibt ein dunkles zähes Oel zurück, das sogar nach längerem Stehen im Vacuum nicht fest wird.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst man die Base in Aether und leitet gasförmige Salzsäure hinein.

Dabei fällt das salzsaure Salz als ein rosa gefärbtes Pulver aus.

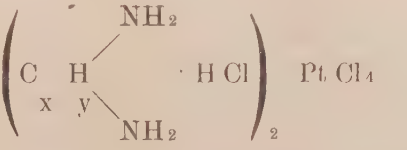
Wenn man das Salz aus Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt, so erhält man es als ein farbloses, schön krystallisirendes Produkt, das in Blättern krystallisirt; während wenn es aus Alkohol allein umkrystallisirt wird, so fällt es als sehr schöne farblose Prismen aus.

Trotz wiederholten Umkrystallisirens ist es nicht gelungen, stimmende Analysen zu bekommen.

Die blätterige Modification lieferte immer zu wenig Chlorsilber auf 2 Moleküle berechnet, während die Prismen immer zu viel Chlorsilber auf 1 Mol. berechnet gaben.

Dies war jedenfalls zu erklären durch die Annahme, dass das blätterige Produkt grösstentheils aus salzsaurem Salz mit zwei Molekülen Salzsäure besteht, während die Prismen aus salzsaurem Salz mit einem Molekül Salzsäure bestehen, mit kleinen Beimengungen der blätterigen Modification.

Nun war es anzunehmen, dass das Platindoppelsalz einheitlich sein würde, da in der Regel, die Salze von Diaminen mit zwei Molekülen Salzsäure, mit Platinchlorid zusammengebracht, ein Molekül Salzsäure abspalten, unter Bildung von Doppelsalzen die nach der Formel

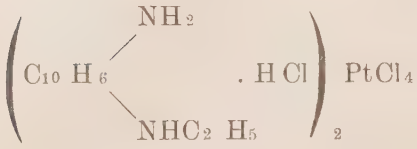


zusammengesetzt sind; während die Salze, die nur ein Molekül Salzsäure besitzen, keine Säure abspalten, und liefern ein ganz analoges Doppelsalz.

Diese Annahme erwies sich als richtig.

Das Platindoppelsalz wurde nach der bekannten Methode dargestellt und bildet ein gelbes, microkrystallinisches Pulver.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:
0,1641 g Doppelsalz lieferten 0,0415 g Pt,

Berechnet für	Gefunden
	
Pt 25 · 22	25 · 28

Condensation von Monoaethyl-o-Naphtylendiamin mit Benzaldehyd.

Moleculare Mengen dieser Substanzen wurden zusammengebracht, wobei eine lebhafte Wärmeentwicklung stattfand. Zur Beendigung der Reaction wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Auf diese Weise erhält man ein zähes Oel, das weder in Kältemischung noch im Vakuum fest wird.

Beim Fractioniren zersetzt es sich, so dass eine Analyse davon unmöglich war.

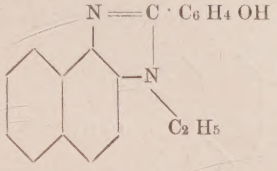
Condensation von Monoaethyl-o-Naphtylendiamin mit Benzoïn.

Moleculare Mengen dieser Körper wurden im Einschlussrohr, drei Stunden auf 180° erhitzt,

Man erhält so eine Schmelze die in Lösungen dieselbe Fluorescenz zeigt wie die Dihydrochinoxaline, und ebenfalls rothe Salze bildet.

Es ist aber nicht gelungen einen krystallinischen Körper zu erhalten.

Orthooxyphenylaethylnaphtylenamidin.



Moleculare Mengen Salicylaldehyd und Monoaethyl-o-Naphtylendiamin wurden eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch wurde fest und ist aus Alkohol einmal umkrystallisirt worden.

Merkwürdiger Weise ist die Substanz nach einmaligem Umkrystallisiren viel schwerer löslich in Alkohol, als das Rohprodukt; so schwer, dass um sie noch umkrystallisiren zu können, ein Gemisch von Benzol und Alkohol nötig war.

Diese Erscheinung lässt sich jedenfalls dadurch erklären, dass bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf das Diamin eine Oxybenzylidenverbindung entsteht, die durch einmaliges Umkrystallisiren zwei Wasserstoffatome verliert unter Bildung einer Anhydrobase.

Diese Anhydrobase ist in Aether und Benzol leicht löslich, in Alkohol und Ligroïn sehr schwer.

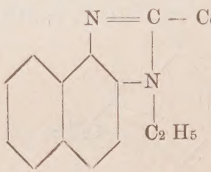
Sie bildet gelblich-weisse Prismen, die bei 133° scharf schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1070 g Substanz lieferten 0,3106 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

Berechnet für: $C_{19} H_{16} N_2 O$	Gefunden:
C 79,17	C 79,16
H 5,55	H 5,79

Paranitrophenylaethylnaphtylenamidin.



Moleculare Mengen Monoaethyl-o-Naphtylendiamin und p-Nitrobenzaldehyd wurden 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Nitrobenzaldehyd löst sich in dem Diamin und es entsteht ein Oel das durch Erhitzen ganz fest wird.

Der Körper wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildete gelbe Nadeln, die bei 225° schmelzen.

In Alkohol, Aether, Ligroïn und kaltem Benzol löst er sich schwer, in heissem Benzol leicht.

Die Benzollösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1657 g Substanz lieferten 0,4375 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

Berechnet für: $C_{19} H_{15} N_3 O_2$	Gefunden:
C 71,92	C 71,99
H 4,73	H 5,07

Zum Schlusse möchte ich noch einer angenehmen Pflicht genügen und Herrn Prof. Dr. O. Fischer, der mir bei Anfertigung meiner Arbeit stets mit Rath und That zur Seite stand, meinen besten Dank aussprechen; ebenso dem Assistenten im Laboratorium Dr. Max Busch, der mir immer die bereitwilligste Hilfe gewährte.